

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-335577

(43)Date of publication of application : 25.11.2003

(51)Int.Cl.

C04B 35/46
H01L 41/09
H01L 41/187
H03H 9/17

(21)Application number : 2002-143734 (71)Applicant : TDK CORP

(22)Date of filing : 17.05.2002 (72)Inventor : ITAKURA KEISUKE
SUZUKI TOSHIYUKI
SUZUKI KAZUTAKA
INOUE MASAYOSHI
FUKUCHI EIICHIRO

(54) PIEZOELECTRIC DEVICE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a piezoelectric device containing no lead, having a high Curie point, a large mechanical quality coefficient Qm, and a large electric machine connecting coefficient, and capable of stable oscillation and oscillation at a low voltage.

SOLUTION: This piezoelectric device operates a piezoelectric ceramic in a thickness slide vibration mode. The piezoelectric ceramic contains as the main component a layered bismuth compound containing MII (an element selected from the group consisting of Sr, Ba, and Ca), Ln (at least a lanthanoid), Bi, Ti, and O, and containing a crystal in the form of $MiBi4Ti4O15$ and when the atomic ratio of Sr, Ba, and Ca in the MII is represented by x, y, and z, $x+y+z=1$, $0 \leq x < 1$, $0 < y \leq 0.9$, and $0 \leq z < 1$, as the first subcomponent Mn, and as the second subcomponent at least an element selected from the group consisting of Mg, V, Nb, Ta, B, Al, Ga, In, Ti, Ge, Sn, and Pb.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 18.04.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] As a principal component, MII (element with which MII is chosen from Sr, Ba, and calcium), Ln (at least one sort of elements with which Ln is chosen from a lanthanoids), When it is a bismuth stratified compound containing Bi, Ti, and O and the atomic ratio in MII is expressed with SrxBaYCaZ including a $MIIBi4Ti4O15$ mold crystal, It is $x+y+z=1$, $0 \leq x < 1$, $0 < y \leq 0.9$, and $0 \leq z < 1$. Mn is contained as the 1st accessory constituent. As the 2nd accessory constituent Mg, V, Nb, The piezo-electric device which has the electrostrictive ceramics containing at least one sort of elements chosen from Ta, B, aluminum, Ga, In, Tl, germanium, Sn, and Pb, and drives this electrostrictive ceramics by the thickness skid oscillation mode.

[Claim 2] The piezo-electric device of claim 1 whose 2nd accessory constituent is at least one sort of Mg, V, aluminum, In, Tl, and germanium.

[Claim 3] The piezo-electric device of claims 1 or 2 whose contents of the 1st accessory constituent are below 1 mass % in MnO conversion.

[Claim 4] One piezo-electric device of claims 1-3 whose contents of the 2nd accessory constituent are below 0.3 mass % in oxide conversion.

[Claim 5] One piezo-electric device of claims 1-4 whose atomic ratio $Ln/(Ln+MII)$ is $0 < Ln/(Ln+MII) < 0.5$.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]**[0001]**

[Field of the Invention] This invention relates to the piezo-electric device applied to broad fields, such as a resonator and a pressure sensor.

[0002]

[Description of the Prior Art] A piezo electric crystal is an ingredient which has the piezo-electric effect from which electric polarization changes, and the inverse piezoelectric effect which generates distortion by impressing electric field by receiving stress from the exterior. The piezo electric crystal is applied to the sensor for measuring a pressure and deformation, the resonator, the actuator, etc.

[0003] The great portion of piezoelectric material by which current utilization is carried out has the common ferroelectric which has perovskite structures, such as a PZT (PbZrO₃-PbTiO₃ solid solution) system of tetragonal system or a rhombohedral system, and PT (PbTiO₃) system of tetragonal system. And the correspondence to various demand characteristics is aimed at by adding various accessory constituents to these. For example, what has the large mechanical quality factor Q_m is used for the application which carries out alternating current usage like the ultrasonic generating component used for an ultrasonic motor.

[0004] However, the piezoelectric material of a PZT system or PT system has many whose Curie point is about 300-350 degrees C in a practical presentation. On the other hand, since the processing temperature in the present soldering process is usually 230-250 degrees C, the piezoelectric material whose Curie point is about 300-350 degrees C tends to produce property degradation in a soldering process. And if the solder (lead-free soldering) which does not contain lead is put in practical use, the processing temperature in a soldering process will become still higher. Therefore, it is very important to make the Curie point of piezoelectric material high.

[0005] Moreover, since these lead system piezoelectric material contains volatile, very high lead oxide (PbO) in the large quantity (60 - 70 mass % extent) also at low temperature, it is not desirable from the field of an ecological standpoint and prevention of pollution. In case these lead system piezoelectric material is manufactured as the ceramics or a single crystal, heat treatment of baking, melting, etc. is unescapable, and when it thinks on industrial level, specifically, volatilization into the atmospheric air of the lead oxide which is a volatile component, and a diffusing capacity become very abundant. Moreover, although the lead oxide emitted in a manufacture phase is recoverable, when the lead oxide contained in the piezoelectric material paid for the commercial scene as an industrial product cannot be collected by the most in the present condition, and these are large and it is emitted into an environment, becoming the cause of a public nuisance is not avoided.

[0006] Although BaTiO₃ of the perovskite structure belonging to tetragonal system is well known as a piezoelectric material which does not contain lead at all, for example, since this has the Curie point as low as 120 degrees C, it is not practical.

[0007] As a piezo electric crystal as for which the Curie point is made to 500 degrees C or more, the bismuth stratified compound is known, for example. However, the bismuth stratified compound which does not contain lead at all has a small mechanical quality factor Q_m. Moreover, there is also a problem that the electromechanical coupling coefficient which is a property important as a piezo electric crystal is small. Furthermore, when applying to a resonator, there is also a problem that Q_{max} which becomes important is small. Q_{max} is tanthetamax when setting maximum of a phase

angle to thetamax. That is, when X is made into a reactance and R is made as resistance, it is the maximum of Q between resonance frequency and antiresonant frequency ($=|X|/R$). An oscillation is stabilized, so that Qmax is large, and an oscillation by the low battery is attained.

[0008] Invention which raises Qmax of the bismuth stratified compound which does not contain lead at all is indicated by JP,2001-192267,A. The electrostrictive ceramics indicated by this official report contains a lanthanoids oxide and Mn oxide further including a MIIBi4Ti4O15 mold crystal (MII is at least one sort of Sr, Ba, and calcium) as a bismuth stratified compound.

[0009]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention is offering the piezo-electric device in which the Curie point's is high, and a mechanical quality factor's Qm is large, an electromechanical coupling coefficient's is large, and the stable oscillation and an oscillation by the low battery are possible excluding lead.

[0010]

[Means for Solving the Problem] The above-mentioned purpose is attained by this invention of following the (1) - (5).

As a principal component, (1) MII (element with which MII is chosen from Sr, Ba, and calcium), Ln (at least one sort of elements with which Ln is chosen from a lanthanoids), When it is a bismuth stratified compound containing Bi, Ti, and O and the atomic ratio in MII is expressed with $SrxBayCaz$ including a MIIBi4Ti4O15 mold crystal, It is $x+y+z=1$, $0 \leq x \leq 1$, $0 < y \leq 0.9$, and $0 \leq z \leq 1$. Mn is contained as the 1st accessory constituent. As the 2nd accessory constituent Mg, V, Nb, The piezo-electric device which has the electrostrictive ceramics containing at least one sort of elements chosen from Ta, B, aluminum, Ga, In, Tl, germanium, Sn, and Pb, and drives this electrostrictive ceramics by the thickness skid oscillation mode.

(2) The piezo-electric device of the above (1) whose 2nd accessory constituent is at least one sort of Mg, V, aluminum, In, Tl, and germanium.

(3) The above (1) or (2) piezo-electric devices whose content of the 1st accessory constituent is below 1 mass % in MnO conversion.

(4) One piezo-electric device of above-mentioned (1) - (3) whose contents of the 2nd accessory constituent are below 0.3 mass % in oxide conversion.

(5) One piezo-electric device of above-mentioned (1) - (4) whose atomic ratio $Ln/(Ln+MII)$ is $0 < Ln/(Ln+MII) < 0.5$.

[0011]

[Embodiment of the Invention] The piezo-electric device of this invention is driven by the thickness skid oscillation mode. The reason is explained below.

[0012] Although it has checked that comparatively high Qmax was obtained in thickness length fundamental vibration as a result of this invention persons' repeating research about a $Bi(Sr, Ba, calcium)4Ti4O15$ system bismuth stratified compound, it turned out that oscillating [which spurious vibration increased, consequently was stabilized] becomes impossible. Then, this invention persons measured the piezo-electric property by the 3rd higher harmonic of thickness longitudinal oscillation. Consequently, although spurious vibration decreased, it turned out that Qmax becomes small. Furthermore, when this invention persons measured the piezo-electric property by thickness skid fundamental vibration, it turned out that Qmax with it is obtained. [there is little spurious vibration and big enough] Qmax is raised further and it is made to improve in the thickness skid oscillation mode in this invention in accordance with a mechanical quality factor Qm and an electromechanical coupling coefficient $k15$ by making a $Bi(Sr, Ba, calcium)4Ti4O15$ system bismuth stratified compound contain a predetermined accessory constituent.

[0013] The electrostrictive ceramics used for the piezo-electric device of this invention is a bismuth stratified compound which contains MII (element with which MII is chosen from Sr, Ba, and calcium), Bi, Ti, and O as a principal component, and is a multiple oxide including a MIIBi4Ti4O15 mold crystal.

[0014] When the atomic ratio in MII is expressed with $SrxBayCaz$, it is $x+y+z=1$, $0 \leq x \leq 1$, $0 < y \leq 0.9$, and $0 \leq z \leq 1$. If Ba is not contained, the temperature characteristic of resonance frequency will worsen. In addition, in order to fully demonstrate the effectiveness by Ba content, it is desirable that it is $0.2 \leq y$. On the other hand, if the ratio y of Ba occupied to MII becomes high too much, it

will become easy to fuse electrostrictive ceramics at the time of baking.

[0015] According to the experiment of this invention persons, when thickness skid vibration was used, it turned out that the temperature characteristic of resonance frequency becomes comparatively steep, and the temperature dependence of an oscillation frequency becomes comparatively large. Then, as a result of repeating an experiment further, by optimizing the atomic ratio in MII, as shown below showed that the temperature characteristic of resonance frequency could be made quite flat. Specifically for flattening of the temperature characteristic of resonance frequency, it is desirable to set up the atomic ratio in MII within limits expressed with $x / 6+0.2 \leq y \leq 0.8$. This range is a hatching field in the 3 yuan composition diagram shown in drawing 1.

[0016] The electrostrictive ceramics used by this invention contains a lanthanoids oxide for the improvement in Qmax. They are La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, and Lu, among these, at least one sort of a lanthanoids of La, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Er, and Yb is desirable, and its La is the most desirable. When a lanthanoids is expressed with Ln, atomic ratio $Ln/(Ln+MII)$ in electrostrictive ceramics is $0 < Ln/(Ln+MII) < 0.5$ preferably, and is $0.03 \leq Ln/(Ln+MII) \leq 0.3$ more preferably. Qmax will become rather low if $Ln/(Ln+MII)$ is too large. It is thought that the improvement in Qmax by addition of Ln oxide is based on improvement in a degree of sintering.

[0017] The electrostrictive ceramics used by this invention contains Mn as the 1st accessory constituent, and contains at least one sort of elements chosen from Mg, V, Nb, Ta, B, aluminum, Ga, In, Tl, germanium, Sn, and Pb as the 2nd accessory constituent. In addition to Ln which is a principal component, Qmax, a mechanical quality factor Qm, and an electromechanical coupling coefficient k15 improve by carrying out compound addition of the 1st accessory constituent and the 2nd accessory constituent. Since the effectiveness of Mg, V, aluminum, In, Tl, and germanium is high among the 2nd accessory constituent, it is desirable to contain these at least one sort.

[0018] The content of Mn which is the 1st accessory constituent is below 0.8 mass % more preferably below 1 mass % in MnO conversion. If there are too many Mn contents, insulation resistance will become low and polarization processing will become difficult. On the other hand, in order to fully demonstrate the effectiveness by Mn addition, as for Mn, it is desirable to convert into MnO and to contain more than 0.05 mass %, and especially effectiveness becomes high when it contains more than 0.2 mass %.

[0019] The sum total content of the 2nd accessory constituent which converted and asked MgO, V₂O₅, Nb₂O₅, Ta₂O₅, B-2s aluminum [O₃ and] 2O₃, Ga₂O₃, In₂O₃, Tl₂O₃, and GeO₂, SnO₂ and PbO₂ for each element belonging to the 2nd accessory constituent, respectively is below 0.3 mass % preferably. Moreover, it is especially related with the desirable element described above among the 2nd accessory constituent, and is MgO. : Below 0.1 mass %, V₂O₅ : Below 0.2 mass %, below aluminum₂O₃:0.1 mass %, below In₂O₃:0.2 mass %, below Tl₂O₃:0.3 mass %, GeO₂ : It is desirable that it is below 0.2 mass %. If there are too many contents of the 2nd accessory constituent, Qmax, and Qm and k15 will fall on the contrary. On the other hand, in order to fully demonstrate the effectiveness by the 2nd accessory constituent addition, as for the 2nd accessory constituent, it is desirable to contain more than 0.01 mass % by oxide conversion, and especially effectiveness becomes high when it contains more than 0.05 mass %. In addition, although it is most desirable that Pb is not contained in electrostrictive ceramics in this invention, it will be substantially satisfactory if it is the content of 0.3 mass % extent.

[0020] Although it is desirable to consist of this crystal substantially including the MII₁Bi₄Ti₄O₁₅ mold crystal which is a bismuth stratified compound as for the electrostrictive ceramics used by this invention, even if not completely homogeneous, it may contain the unusual appearance, for example. Although it is thought that Ln has mainly permuted the MII site of a MII₁Bi₄Ti₄O₁₅ mold crystal in this electrostrictive ceramics, the part may permute other sites and the part may exist in the grain boundary.

[0021] Generally (MII₁-aLn_a), the presentation by the whole electrostrictive ceramics used by this invention may be deflected from these, although the oxide of the 1st accessory constituent and the oxide of the 2nd accessory constituent shall just be added to Bi₄Ti₄O₁₅. For example, the ratio of MII+Ln to Ti and the ratio of Bi to Ti may shift from stoichiometric composition about **5%. For example, it is possible to make Qmax higher by making the ratio of Bi to Ti higher. Moreover, the amount of oxygen may also change according to a valence, an oxygen defect, etc. of a metallic

element.

[0022] Moreover, although Cr oxide, Fe oxide, etc. may contain as an impurity thru/or a minute amount additive in the electrostrictive ceramics used by this invention, the content of these oxides is converted into the oxide of stoichiometric composition, such as Cr₂O₃ and Fe₂O₃, it is desirable that it is below the whole 0.5 mass %, respectively, and it is more desirable [a content] that it is below 0.5 mass % also in the sum total of these oxides. When there are too many contents of these oxides, the effectiveness of this invention may be spoiled.

[0023] The crystal grain of electrostrictive ceramics used by this invention does not have fusiform, and is needlelike. Although especially the diameter of average crystal grain is not limited, in the direction of a major axis, 1-10 micrometers is 3-5 micrometers more preferably.

[0024] The Curie point of the electrostrictive ceramics used by this invention is easy to be able to consider as at least 380 degrees C or more, and to consider as 430 degrees C or more.

[0025] Next, an example of an approach which manufactures the piezo-electric device of this invention is explained.

[0026] First, as a start raw material, an oxide or the compound which may change to an oxide by baking, for example, a carbonate, a hydroxide, an oxalate, a nitrate, etc. specifically prepare powder, such as an oxide of MnCO₃, Bi₂O₃, TiO₂ and La₂O₃, and an accessory constituent, or a hydroxide, and carry out wet blending of these with a ball mill etc.

[0027] Subsequently, temporary quenching is carried out. In addition, temporary shaping is usually carried out before temporary quenching. 700-1000 degrees C of temporary-quenching temperature are 750-850 degrees C more preferably. If temporary-quenching temperature is too low, a chemical reaction will not fully be completed but will become inadequate [temporary quenching]. On the other hand, subsequent grinding becomes difficult in order that a temporary Plastic solid may begin to sinter, if temporary-quenching temperature is too high. Although especially temporary-quenching time amount is not limited, considering as 1 - 3 hours is usually desirable.

[0028] The obtained temporary-quenching object is slurred and wet grinding is carried out using a ball mill etc. Although especially the mean particle diameter of the powder obtained by this grinding is not limited, when the ease of carrying out of subsequent shaping is taken into consideration, it is desirable to be referred to as about 1-5 micrometers.

[0029] The powder of a temporary-quenching object is dried after wet grinding, after carrying out small quantity (4 - 8 mass % extent) addition of the water at a dry matter, press forming is carried out by the pressure of 100 - 400MPa extent, and a Plastic solid is acquired. Under the present circumstances, binders, such as polyvinyl alcohol, may be added.

[0030] Subsequently, a Plastic solid is calcinated and electrostrictive ceramics is obtained. Burning temperature is preferably chosen from the range of 1050-1250 degrees C, and makes firing time preferably about 1 - 5 hours. Baking may be performed in air and you may carry out in the ambient atmosphere where oxygen tension is lower than the inside of air, a high ambient atmosphere, or a pure oxygen ambient atmosphere.

[0031] Polarization processing is performed after baking. Although what is necessary is just to determine the conditions of polarization processing suitably according to the presentation of electrostrictive ceramics, in polarization temperature, 150-250 degrees C and polarization time amount should just usually make polarization electric field 1.1 or more times of a coercive electric field for 1 - 30 minutes.

[0032] The piezo-electric device driven by the thickness skid oscillation mode is obtained by starting electrostrictive ceramics in predetermined thickness after polarization processing, and forming an electrode in the front face of the pair which counters respectively in parallel with the direction of polarization, and mutually.

[0033] The piezo-electric device of this invention is suitable for an application with various resonators, high-temperature-service sensors, ultrasonic generating components, etc.

[0034]

[Example] The sample which has the electrostrictive ceramics shown in Table 1 in the following procedures was produced.

[0035] As a start raw material of a principal component, each powder of SrCO₃, BaCO₃, Bi₂O₃, and TiO₂ and La₂O₃ Prepare MnCO₃ powder as a start raw material of the 1st accessory

constituent, and each powder of MgCO₃, V₂O₅, aluminum₂O₃, In₂O₃, Tl₂O₃, and GeO₂ is prepared as a start raw material of the 2nd accessory constituent. These were blended so that the last presentation might serve as 0.9(Sr0.333Ba0.667) La0.1Bi4Ti4O₁₅+ accessory constituent oxide, and wet blending was carried out for 16 hours with the ball mill which used the zirconia ball in pure water. Mn of the 1st accessory constituent is 0.31 mass % in MnO conversion, and the content in the last presentation shows an oxide reduced property in Table 1 about the 2nd accessory constituent.

[0036] Subsequently, mixture was fully dried, and after carrying out temporary shaping, temporary quenching was carried out into air for 2 hours. Temporary-quenching temperature was chosen from the range of 800-1000 degrees C. After carrying out coarse grinding of the obtained temporary-quenching object with a mortar, the stone milling machine ground further. Subsequently, it dried, after pulverizing with a ball mill for 16 hours. Subsequently, after 6 mass % Adding pure water as a binder, press forming was carried out and the temporary Plastic solid with a flat-surface dimension 40mmx40mm and a thickness of 13mm was acquired. After carrying out the vacuum packing of this temporary Plastic solid, it fabricated by the pressure of 245MPa with a hydrostatic-pressure press.

[0037] The acquired Plastic solid was calcinated. Baking was performed in the well-closed container made from MgO, in order to prevent evaporation of Bi. Burning temperature was chosen from the range of 1090-1150 degrees C, and firing time was made into 4 hours. The consistency of the obtained sintered compact was measured. A result is shown in Table 1.

[0038] From the obtained sintered compact, after starting flat-surface dimension 30mmx10mm and a block with a thickness of 5.5mm, Ag electrode was applied to the vertical side, and at 650 degrees C, heat treatment was performed for 10 minutes and it was able to be burned.

[0039] Subsequently, the electric field more than 1.1xEC (MV/m) were impressed for 1 minute all over the 250-degree C silicone oil bath, and polarization processing was performed. In addition, Above EC is the coercive electric field of each sintered compact in 250 degrees C.

[0040] After cutting down flat-surface dimension 30mmx5.5mm and a plate with a thickness of 0.45mm, it started to flat-surface dimension 7mmx4.5mm, and the chip was obtained from the block by which polarization was carried out so that lap polish might be carried out, thickness might be set to 155 micrometers and the direction of polarization might become parallel to a shorter side further. Cu electrode for evaluating thickness skid vibration was formed in the vertical side of this chip with vacuum deposition. The dimension of this Cu electrode was made into 2 micrometers in the diameter of 1.4mm, and thickness.

[0041] About each sample, using impedance analyzer HP4194 made from Hewlett Packard A, it asked for the electromechanical coupling coefficient k₁₅ and mechanical quality factor Q_m in fundamental-wave mode of thickness skid vibration using the resonance antiresonance method, and Q_{max} in the fundamental-wave mode of thickness skid vibration was calculated. In addition, k₁₅ and Q_m were computed by the following formula, and Q_{max} was calculated by the above mentioned Q=|X|/R. A result is shown in Table 1.

[0042]

[Equation 1]

$$k_{15} = (\pi/2) \times (fr/fa) \times \tan\{(\pi/2) \times (\Delta f/fa)\}$$

fr:共振周波数、fa:反共振周波数、 $\Delta f:fa - fr$

$$Q_m = 1/(2\pi fr R_0 C_p \times (1 - fr/fa)^2)$$

R_0 :共振抵抗、 C_p :1kHzにおける静電容量

[0043]

[Table 1]

表 1

サンプル No.	第2副成分 種類	焼結体			
		含有量 (質量%)	密度 (g/cm ³)	Q _{max}	k ₁₅ (%)
					Q _m
1 (比較)	—	—	7.29	27.06	14.58
2	MgO	0.02	7.83	29.80	14.97
3	MgO	0.05	7.35	29.39	15.09
4	MgO	0.10	7.35	22.80	14.60
5	V ₂ O ₅	0.05	7.29	27.50	15.00
6	V ₂ O ₅	0.10	7.29	26.70	14.76
7	V ₂ O ₅	0.20	7.30	23.20	13.46
8	Al ₂ O ₃	0.05	7.24	27.80	14.92
9	Al ₂ O ₃	0.10	7.24	25.49	14.82
10	In ₂ O ₃	0.05	7.27	28.40	14.97
11	In ₂ O ₃	0.10	7.26	28.04	14.95
12	In ₂ O ₃	0.20	7.27	25.00	14.60
13	Tl ₂ O ₃	0.05	7.29	28.00	14.84
14	Tl ₂ O ₃	0.10	7.29	29.03	14.98
15	Tl ₂ O ₃	0.20	7.29	29.16	15.02
16	Tl ₂ O ₃	0.30	7.27	27.82	14.68
17	GeO ₂	0.05	7.28	29.50	15.24
18	GeO ₂	0.10	7.31	30.14	15.50
19	GeO ₂	0.20	7.31	28.00	15.14
					5660

[0044] The effectiveness of this invention is clear from Table 1. That is, compared with the comparison sample which does not contain the 2nd accessory constituent, Q_{max} and this invention sample's which carries out specified quantity content of the 2nd accessory constituent at least one of Q_m and the k₁₅ are improving.

[0045] All the Curie temperature of a sample shown in Table 1 was 382 degrees C or more. When each sample shown in Table 1 was analyzed by powder X-ray diffractometry, having a single phase of a MIIBi4Ti4O₁₅ mold crystal was checked.

[0046]

[Effect of the Invention] According to this invention, in the piezo-electric device using the electrostrictive ceramics which does not contain lead, Q_{max}, a mechanical quality factor Q_m, and an electromechanical coupling coefficient k₁₅ can all be enlarged.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the 3 yuan composition diagram showing the desirable presentation range of the electrostrictive ceramics used by this invention.

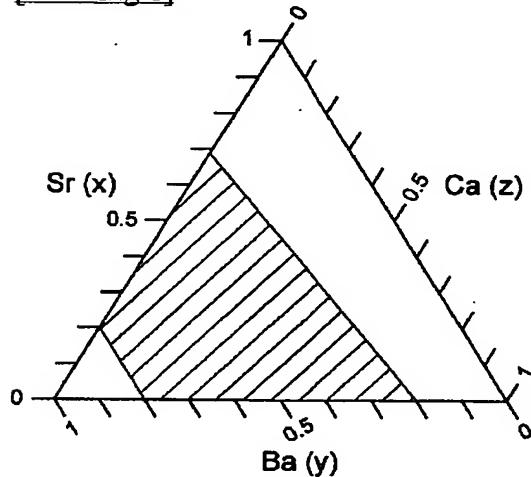
[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

[Drawing 1]

[Translation done.]

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-335577
(43)Date of publication of application : 25.11.2003

(51)Int.Cl. C04B 35/46
H01L 41/09
H01L 41/187
H03H 9/17

(21)Application number : 2002-143734 (71)Applicant : TDK CORP
(22)Date of filing : 17.05.2002 (72)Inventor : ITAKURA KEISUKE
SUZUKI TOSHIYUKI
SUZUKI KAZUTAKA
INOUE MASAYOSHI
FUKUCHI EIICHIRO

(54) PIEZOELECTRIC DEVICE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a piezoelectric device containing no lead, having a high Curie point, a large mechanical quality coefficient Qm, and a large electric machine connecting coefficient, and capable of stable oscillation and oscillation at a low voltage.

SOLUTION: This piezoelectric device operates a piezoelectric ceramic in a thickness slide vibration mode. The piezoelectric ceramic contains as the main component a layered bismuth compound containing M_{II} (an element selected from the group consisting of Sr, Ba, and Ca), Ln (at least a lanthanoid), Bi, Ti, and O, and containing a crystal in the form of M_{II}Bi₄Ti₄O₁₅ and when the atomic ratio of Sr, Ba, and Ca in the M_{II} is represented by x, y, and z, x+y+z=1, 0≤x<1, 0≤y≤0.9, and 0≤z<1, as the first subcomponent Mn, and as the second subcomponent at least an element selected from the group consisting of Mg, V, Nb, Ta, B, Al, Ga, In, Ti, Ge, Sn, and Pb.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 18.04.2005
[Date of sending the examiner's decision of rejection]
[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application converted
registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision of
rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of
rejection]
[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-335577

(P2003-335577A)

(43)公開日 平成15年11月25日 (2003.11.25)

(51)Int.Cl.*

C 0 4 B 35/46

H 0 1 L 41/09

41/187

H 0 3 H 9/17

識別記号

F I

テ-マコ-)* (参考)

C 0 4 B 35/46

J 4 G 0 3 1

H 0 3 H 9/17

A 5 J 1 0 8

H 0 1 L 41/08

C

41/18

1 0 1 J

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 7 頁)

(21)出願番号

特開2002-143734(P2002-143734)

(22)出願日

平成14年5月17日 (2002.5.17)

(71)出願人 000003067

T D K 株式会社

東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(72)発明者 板倉 圭助

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティ

ーディーケイ株式会社内

(72)発明者 鈴木 利幸

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティ

ーディーケイ株式会社内

(74)代理人 100082865

弁理士 石井 陽一

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 圧電デバイス

(57)【要約】

【課題】 鉛を含まず、キュリー点が高く、機械的品質係数Q₀が大きく、かつ、電気機械結合係数が大きく、かつ、安定した発振および低電圧での発振が可能な圧電デバイスを提供する。

【解決手段】 主成分としてM¹¹ (Sr, BaおよびCaから選択される元素)、Ln (ランタノイドの1種以上)、Bi、TiならびにOを含有するビスマス層状化合物であり、M¹¹Bi_xTi_yO_z型結晶を含み、M¹¹中の原子比をSr_xBa_yCa_zで表したとき、x+y+z=1、0≤x<1、0<y≤0.9、0≤z<1であり、第1副成分としてMnを含有し、第2副成分としてMg、V、Nb、Ta、B、Al、Ga、In、Tl、Ge、SnおよびPbから選択される少なくとも1種の元素を含有する圧電セラミックスを有し、この圧電セラミックスを厚みすべり振動モードで駆動する圧電デバイス。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 主成分として M^{II} (M^{II} はSr, BaおよびCaから選択される元素)、Ln (Lnはランタノイドから選択される少なくとも1種の元素)、Bi, TiならびにOを含有するビスマス層状化合物であり、 $M^{II}Bi_1Ti_1O_3$ 型結晶を含み、 M^{II} 中の原子比をSr, Ba, Caで表したとき、

$$x + y + z = 1,$$

$$0 \leq x < 1,$$

$$0 < y \leq 0.9,$$

$$0 \leq z < 1$$

であり、

第1副成分としてMnを含有し、

第2副成分としてMg, V, Nb, Ta, B, Al, Ga, In, Ti, Ge, SnおよびPbから選択される少なくとも1種の元素を含有する圧電セラミックスを有し、

この圧電セラミックスを厚みすべり振動モードで駆動する圧電デバイス。

【請求項2】 第2副成分がMg, V, Al, In, TiおよびGeの少なくとも1種である請求項1の圧電デバイス。

【請求項3】 第1副成分の含有量がMnO換算で1質量%以下である請求項1または2の圧電デバイス。

【請求項4】 第2副成分の含有量が酸化物換算で0.3質量%以下である請求項1～3のいずれかの圧電デバイス。

【請求項5】 原子比Ln/(Ln+M^{II})が
 $0 < Ln/(Ln+M^{II}) < 0.5$

である請求項1～4のいずれかの圧電デバイス。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、レゾネータ、圧力センサ等の幅広い分野に適用される圧電デバイスに関する。

【0002】

【従来の技術】 圧電体は、外部から応力を受けることによって電気分極が変化する圧電効果と、電界を印加することにより歪みを発生する逆圧電効果とを有する材料である。圧電体は、圧力や変形を測定するためのセンサ、レゾネータ、アクチュエータなどに応用されている。

【0003】 現在実用化されている圧電材料の大部分は、正方晶系または菱面体晶系のPZT (PbZrO₃-PbTiO₃固溶体) 系や、正方晶系のPT (PbTiO₃) 系などのペロブスカイト構造を有する強誘電体が一般的である。そして、これらに様々な副成分を添加することにより、様々な要求特性への対応がはかられている。例えば、超音波モータに用いられる超音波発生素子のような交流的な使い方をする用途には、機械的品質係数Q_{mech}が大きいものが利用されている。

【0004】 しかし、PZT系やPT系の圧電材料は、実用的な組成ではキュリー点が300～350°C程度のものが多い。これに対し現在のはんだ付け工程における処理温度は、通常、230～250°Cなので、キュリー点が300～350°C程度の圧電材料ははんだ付け工程において特性劣化を生じやすい。しかも、鉛を含まないはんだ(鉛フリーはんだ)が実用化されると、はんだ付け工程における処理温度はさらに高くなる。したがって、圧電材料のキュリー点を高くすることは極めて重要である。

【0005】 また、これら鉛系圧電材料は、低温でも揮発性の極めて高い酸化鉛(PbO)を多量(60～70質量%程度)に含んでいるため、生態学的な見地および公害防止の面からも好ましくない。具体的には、これら鉛系圧電材料をセラミックスや単結晶として製造する際には、焼成、溶融等の熱処理が不可避であり、工業レベルで考えた場合、揮発性成分である酸化鉛の大気中への揮発、拡散量は極めて多量となる。また、製造段階で放出される酸化鉛は回収可能であるが、工業製品として市場に出された圧電材料に含有される酸化鉛は、現状ではその殆どが回収不能であり、これらが広く環境中に放出された場合、公害の原因となることは避けられない。

【0006】 鉛を全く含有しない圧電材料としては、例えば、正方晶系に属するペロブスカイト構造のBaTiO₃がよく知られているが、これはキュリー点が120°Cと低いため、実用的ではない。

【0007】 キュリー点を500°C以上にできる圧電体としては、例えばビスマス層状化合物が知られている。しかし、鉛を全く含有しないビスマス層状化合物は、機械的品質係数Q_{mech}が小さい。また、圧電体として重要な特性である電気機械結合係数が小さいという問題もある。さらに、レゾネータに適用する場合に重要となるQ_{mech}が小さいという問題もある。Q_{mech}とは、位相角の最大値をθ_{mech}としたときのtanθ_{mech}である。すなわち、Xをリアクタンス、Rをレジスタンスとしたとき、共振周波数と反共振周波数との間におけるQ (= |X| / R) の最大値である。Q_{mech}が大きいほど発振が安定し、また、低電圧での発振が可能となる。

【0008】 特開2001-192267号公報には、40 鉛を全く含有しないビスマス層状化合物のQ_{mech}を向上させる発明が記載されている。同公報に記載された圧電セラミックスは、ビスマス層状化合物としてM^{II}Bi₁Ti₁O₃型結晶(M^{II}はSr, BaおよびCaの少なくとも1種)を含み、さらにランタノイド酸化物およびMn酸化物を含有する。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、鉛を含まず、キュリー点が高く、機械的品質係数Q_{mech}が大きく、かつ、電気機械結合係数が大きく、かつ、安定した発振および低電圧での発振が可能な圧電デバイスを提供

することである。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記目的は、下記(1)～(5)の本発明により達成される。

(1) 主成分としてM¹¹(M¹¹はSr、BaおよびCaから選択される元素)、Ln(Lnはラントノイドから選択される少なくとも1種の元素)、Bi、TiならびにOを含有するビスマス層状化合物であり、M¹¹Bi_xTi_yO_z型結晶を含み、M¹¹中の原子比をSr、Ba、Caで表したとき、

$$x+y+z=1,$$

$$0 \leq x < 1,$$

$$0 < y \leq 0.9,$$

$$0 \leq z < 1$$

であり、第1副成分としてMnを含有し、第2副成分としてMg、V、Nb、Ta、B、Al、Ga、In、Tl、Ge、SnおよびPbから選択される少なくとも1種の元素を含有する圧電セラミックスを有し、この圧電セラミックスを厚みすべり振動モードで駆動する圧電デバイス。

(2) 第2副成分がMg、V、Al、In、TlおよびGeの少なくとも1種である上記(1)の圧電デバイス。

(3) 第1副成分の含有量がMn O換算で1質量%以下である上記(1)または(2)の圧電デバイス。

(4) 第2副成分の含有量が酸化物換算で0.3質量%以下である上記(1)～(3)のいずれかの圧電デバイス。

(5) 原子比Ln/(Ln+M¹¹)が

$$0 < Ln/(Ln+M^{11}) < 0.5$$

である上記(1)～(4)のいずれかの圧電デバイス。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明の圧電デバイスは、厚みすべり振動モードで駆動される。その理由を以下に説明する。

【0012】本発明者らが、(Sr、Ba、Ca)Bi_xTi_yO_z系ビスマス層状化合物について研究を重ねた結果、厚み縦基本振動では比較的高いQ_{res}が得られることが確認できたが、スプリアス振動が多くなり、その結果、安定した発振が不可能となることがわかった。そこで本発明者らは、厚み縦振動の3次高調波で圧電特性を測定した。その結果、スプリアス振動は減少するが、Q_{res}が小さくなってしまうことがわかった。さらに本発明者らは、厚みすべり基本振動で圧電特性を測定したところ、スプリアス振動が少なく、かつ、十分に大きなQ_{res}が得られることがわかった。本発明では、(Sr、Ba、Ca)Bi_xTi_yO_z系ビスマス層状化合物に、所定の副成分を含有させることにより、厚みすべり振動モードにおいて、Q_{res}をさらに向上させ、かつ、機械的品質係数Q_mおよび電気機械結合係数k₁₁をあわ

せて向上させる。

【0013】本発明の圧電デバイスに用いられる圧電セラミックスは、主成分としてM¹¹(M¹¹はSr、BaおよびCaから選択される元素)、Bi、TiおよびOを含有するビスマス層状化合物であり、M¹¹Bi_xTi_yO_z型結晶を含む複合酸化物である。

【0014】M¹¹中の原子比をSr、Ba、Caで表したとき、

$$x+y+z=1,$$

10 $0 \leq x < 1,$

$$0 < y \leq 0.9,$$

$$0 \leq z < 1$$

である。Baが含まれないと、共振周波数の温度特性が悪くなる。なほ、Ba含有による効果を十分に発揮させるためには、

$$0.2 \leq y$$

であることが好ましい。一方、M¹¹に占めるBaの比率yが高くなりすぎると、焼成時に圧電セラミックスが溶融しやすくなる。

20 【0015】本発明者らの実験によれば、厚みすべり振動を用いる場合には、共振周波数の温度特性が比較的急峻となり、発振周波数の温度依存性が比較的大きくなることがわかった。そこで、さらに実験を重ねた結果、M¹¹中の原子比を以下に示すように最適化することにより、共振周波数の温度特性をかなり平坦にできることがわかった。具体的には、共振周波数の温度特性の平坦化のためには、M¹¹中の原子比を

$$x/6+0.2 \leq y \leq 0.8$$

で表される範囲内に設定することが好ましい。この範囲は、図1に示す三元組成図中のハッティング領域である。

【0016】本発明で用いる圧電セラミックスは、Q_{res}向上のためにラントノイド酸化物を含有する。ラントノイドは、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびLuであり、これらのうちでは、La、Nd、Sm、Gd、Dy、Ho、ErおよびYbの少なくとも1種が好ましく、Laが最も好ましい。ラントノイドをLnで表したとき、圧電セラミックス中における原子比Ln/(Ln+M¹¹)は、好ましくは

40 $0 < Ln/(Ln+M^{11}) < 0.5$

であり、より好ましくは

$$0.03 \leq Ln/(Ln+M^{11}) \leq 0.3$$

である。Ln/(Ln+M¹¹)が大きすぎると、Q_{res}がかえって低くなってしまう。Ln酸化物の添加によるQ_{res}の向上は、焼結性の向上によると考えられる。

【0017】本発明で用いる圧電セラミックスは、第1副成分としてMnを含有し、第2副成分として、Mg、V、Nb、Ta、B、Al、Ga、In、Tl、Ge、SnおよびPbから選択される少なくとも1種の元素を含有する。主成分であるLnに加え、第1副成分および

第2副成分を複合添加することにより、 $Q_{...}$ 、機械的品質係数 Q_{\circ} および電気機械結合係数 k_{11} が向上する。

第2副成分のうちではMg、V、Al、In、TiおよびGeの効果が高いので、これらの少なくとも1種を含有することが好ましい。

【0018】第1副成分であるMnの含有量は、MnO換算で好ましくは1質量%以下、より好ましくは0.8質量%以下である。Mn含有量が多すぎると、絶縁抵抗が低くなつて分極処理が困難となる。一方、Mn添加による効果を十分に発揮させるためには、MnはMnOに換算して0.05質量%以上含有されることが好ましく、0.2質量%以上含有される場合、特に効果が高くなる。

【0019】第2副成分に属する各元素をそれぞれMgO、V₂O₅、Nb₂O₅、Ta₂O₅、B₂O₅、Al₂O₃、Ga₂O₃、In₂O₃、Ti₂O₅、GeO₂、SnO₂およびPbOに換算して求めた第2副成分の合計含有量は、好ましくは0.3質量%以下である。また、第2副成分のうち前記した好ましい元素に関しては、特に

MgO : 0.1質量%以下、
 V₂O₅ : 0.2質量%以下、
 Al₂O₃ : 0.1質量%以下、
 In₂O₃ : 0.2質量%以下、
 Ti₂O₅ : 0.3質量%以下、
 GeO₂ : 0.2質量%以下

であることが好ましい。第2副成分の含有量が多すぎると、 $Q_{...}$ 、 Q_{\circ} および k_{11} が、かえつて低下してしまう。一方、第2副成分添加による効果を十分に発揮させたためには、第2副成分は酸化物換算で0.01質量%以上含有されることが好ましく、0.05質量%以上含有される場合、特に効果が高くなる。なお、本発明では、圧電セラミックスにはPbが含まれないことが最も好ましいが、0.3質量%程度の含有量であれば実質的に問題はない。

【0020】本発明で用いる圧電セラミックスは、ビスマス層状化合物であるM¹¹B_iT_iO₁₁型結晶を含み、実質的にこの結晶から構成されていることが好ましいが、完全に均質でなくても、例えば異相を含んでいてもよい。この圧電セラミックス中において、LnはM¹¹B_iT_iO₁₁型結晶のM¹¹サイトを主に置換していると考えられるが、一部が他のサイトを置換していくてもよく、また、一部が結晶粒界に存在していくてもよい。

【0021】本発明で用いる圧電セラミックスの全体組成は、一般に(M¹¹...Ln)B_iT_iO₁₁に、第1副成分の酸化物および第2副成分の酸化物が附加されたものとすればよいが、これらから偏倚していくてもよい。例えば、Tiに対するM¹¹+Lnの比率や、Tiに対するBiの比率が、化学量論組成から±5%程度ずれてもよい。例えば、Tiに対するBiの比率をより高くすることで、 $Q_{...}$ をより高くすることが可能である。

また、酸素量も、金属元素の価数や酸素欠陥などに応じて変化し得る。

【0022】また、本発明で用いる圧電セラミックスには、不純物ないし微量添加物としてCr酸化物、Fe酸化物等が含有されていてもよいが、これらの酸化物の含有量は、Cr₂O₃、Fe₂O₃などの化学量論組成の酸化物に換算してそれぞれ全体の0.5質量%以下であることが好ましく、これらの酸化物の合計でも0.5質量%以下であることがより好ましい。これらの酸化物の含有量が多すぎると、本発明の効果を損なうことがある。

【0023】本発明で用いる圧電セラミックスの結晶粒は、紡錘状ないし針状である。その平均結晶粒径は特に限定されないが、長軸方向において、好ましくは1~10μm、より好ましくは3~5μmである。

【0024】本発明で用いる圧電セラミックスのキュリ一点は、少なくとも380°C以上とすることができ、430°C以上とすることも容易である。

【0025】次に、本発明の圧電デバイスを製造する方法の一例を説明する。

【0026】まず、出発原料として、酸化物、または、焼成により酸化物に変わりうる化合物、例えば、炭酸塩、水酸化物、ショウ酸塩、硝酸塩等、具体的にはM¹¹CO₃、Bi₂O₃、TiO₂、La₂O₃、副成分の酸化物または水酸化物等の粉末を用意し、これらをボールミル等により湿式混合する。

【0027】次いで仮焼する。なお、通常、仮焼前に仮成形する。仮焼温度は、好ましくは700~1000°C、より好ましくは750~850°Cである。仮焼温度が低すぎると、化学反応が十分に終了せず、仮焼が不十分となる。一方、仮焼温度が高すぎると、仮成形体が焼結し始めるため、その後の粉碎が困難となる。仮焼時間は特に限定されないが、通常、1~3時間とすることが好ましい。

【0028】得られた仮焼物をスラリー化し、ボールミル等を用いて湿式粉碎する。この粉碎により得られる粉末の平均粒径は特に限定されないが、その後の成形のしやすさを考慮すると、1~5μm程度とすることが好ましい。

【0029】湿式粉碎後、仮焼物の粉末を乾燥し、乾燥物に水を少量(4~8質量%程度)添加した後、100~400MPa程度の圧力でプレス成形して、成形体を得る。この際、ポリビニルアルコール等のバインダを添加してもよい。

【0030】次いで、成形体を焼成し、圧電セラミックスを得る。焼成温度は好ましくは1050~1250°Cの範囲から選択し、焼成時間は好ましくは1~5時間程度とする。焼成は空気中で行つてもよく、空気中よりも酸素分圧の低い雰囲気や高い雰囲気、あるいは純酸素雰囲気中で行つてもよい。

【0031】焼成後、分極処理を施す。分極処理の条件

は、圧電セラミックスの組成に応じて適宜決定すればよいが、通常、分極温度は150～250°C、分極時間は1～30分間、分極電界は抗電界の1.1倍以上とすればよい。

【0032】分極処理後、圧電セラミックスを所定の厚さに切り出し、分極方向とそれぞれ平行で互いに対向する一对の表面に電極を形成することにより、厚みすべり振動モードで駆動される圧電デバイスが得られる。

【0033】本発明の圧電デバイスは、レゾネータ、高温用センサ、超音波発生素子等の様々な用途に好適である。

【0034】

【実施例】以下の手順で、表1に示す圧電セラミックスを有するサンプルを作製した。

【0035】主成分の出発原料として、SrCO₃、BaCO₃、Bi₂O₃、TiO₂、La₂O₃の各粉末を、第1副成分の出発原料としてMnCO₃粉末を、第2副成分の出発原料としてMgCO₃、V₂O₅、Al₂O₃、In₂O₃、Ti₂O₃、GeO₂の各粉末を用意し、これらを最終組成が(Sr_{0.33}Ba_{0.67})_{0.9}La_{0.1}Bi_{0.1}Ti_{0.1}O₃+副成分酸化物となるように配合し、純水中でジルコニアボールを利用したポールミルにより16時間湿式混合した。最終組成における含有量は、第1副成分のMnがMnO換算で0.31質量%であり、第2副成分については酸化物換算値を表1に示す。

【0036】次いで、混合物を十分に乾燥し、仮成形した後、空気中において2時間仮焼した。仮焼温度は800～1000°Cの範囲から選択した。得られた仮焼物を乳鉢で粗粉碎した後、さらに、らいかい機で粉碎した。次いで、ポールミルで16時間微粉碎した後、乾燥した。次いで、バインダとして純水を6質量%加えた後、プレス成形し、平面寸法40mm×40mm、厚さ13mmの仮成形体を得た。この仮成形体を真空パックした後、245MPaの圧力で静水圧プレスにより成形した。

【0037】得られた成形体を焼成した。焼成は、Biの蒸発を防ぐためにMgO製の密閉容器中で行った。焼成温度は1090～1150°Cの範囲から選択し、焼成

時間は4時間とした。得られた焼結体の密度を測定した。結果を表1に示す。

【0038】得られた焼結体から、平面寸法30mm×10mm、厚さ5.5mmのブロックを切り出した後、その上面にAg電極を塗布し、650°Cで10分間熱処理を施して焼き付けた。

【0039】次いで、250°Cのシリコーンオイルバス中において、1.1×E_c(MV/m)以上の電界を1分間印加して分極処理を施した。なお、上記E_cは、250°Cにおける各焼結体の抗電界である。

【0040】分極されたブロックから、平面寸法30mm×5.5mm、厚さ0.45mmの板状体を切り出した後、ラップ研磨して厚さを155μmとし、さらに、分極方向が短辺と平行となるように、平面寸法7mm×4.5mmに切り出してチップを得た。このチップの上下面に、厚みすべり振動を評価するためのCu電極を蒸着法により形成した。このCu電極の寸法は、直径1.4mm、厚さ2μmとした。

【0041】各サンプルについて、ヒューレットパッカード社製インピーダンスアナライザHP4194Aを用い、共振反共振法を利用して厚みすべり振動の基本波モードにおける電気機械結合係数k₁₁および機械的品質係数Q_mを求め、また、厚みすべり振動の基本波モードにおけるQ₁₁₁₁を求めた。なお、k₁₁およびQ_mは、下記式により算出し、Q₁₁₁₁は前記したQ=|X|/Rにより求めた。結果を表1に示す。

【0042】

【数1】

$$k_{11} = (\pi/2) \times (f_r/f_a) \times \tan\{(\pi/2) \times (\Delta f/f_a)\}$$

30 f_r:共振周波数、f_a:反共振周波数、 Δf :f_a-f_r

$$Q_m = 1/(2\pi f_r R_0 C_p \times (1 - f_r/f_a)^2)$$

R₀:共振抵抗、C_p:1kHzにおける静電容量

【0043】

【表1】

表 1

サンプル No.	第2副成分 種類	含有量 (質量%)	焼結体		
			密度 (g/cm ³)	Q_{max}	k_{11} (%)
1 (比較)	—	—	7.29	27.08	14.58 5056
2	MgO	0.02	7.88	29.80	14.97 5440
3	MgO	0.05	7.85	29.89	15.09 5557
4	MgO	0.10	7.85	22.80	14.60 5140
5	V ₂ O ₅	0.05	7.29	27.50	15.00 5320
6	V ₂ O ₅	0.10	7.29	28.70	14.76 5430
7	V ₂ O ₅	0.20	7.30	23.20	13.48 5200
8	Al ₂ O ₃	0.05	7.24	27.80	14.92 5140
9	Al ₂ O ₃	0.10	7.24	25.49	14.82 5101
10	In ₂ O ₃	0.05	7.27	28.40	14.97 5400
11	In ₂ O ₃	0.10	7.26	28.04	14.95 5529
12	In ₂ O ₃	0.20	7.27	25.00	14.60 5400
13	Tl ₂ O ₃	0.05	7.29	28.00	14.64 5560
14	Tl ₂ O ₃	0.10	7.29	29.03	14.98 5868
15	Tl ₂ O ₃	0.20	7.29	29.16	15.02 6040
16	Tl ₂ O ₃	0.30	7.27	27.82	14.68 5863
17	GeO ₂	0.05	7.28	29.50	15.24 5820
18	GeO ₂	0.10	7.31	30.14	15.50 5804
19	GeO ₂	0.20	7.31	28.00	15.14 5660

【0044】表1から、本発明の効果が明らかである。すなわち、第2副成分を所定量含有する本発明サンプルは、第2副成分を含有しない比較サンプルに比べ、 Q_{max} 、 Q_{max} および k_{11} の少なくとも1つが向上している。

【0045】表1に示すサンプルのキュリー温度は、すべて382°C以上であった。表1に示す各サンプルを粉末X線回折法により解析したところ、M¹¹B₁T₁O₁型結晶の単一相となっていることが確認された。

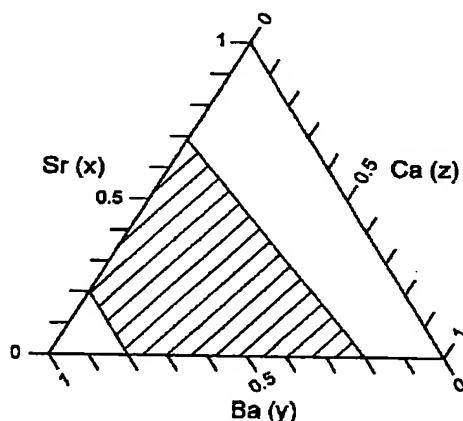
* 【0046】

【発明の効果】本発明によれば、鉛を含まない圧電セラミックスを用いた圧電デバイスにおいて、 Q_{max} 、機械的品質係数 Q_{max} および電気機械結合係数 k_{11} をいずれも大きくできる。

30 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明で用いる圧電セラミックスの好ましい組成範囲を示す三元組成図である。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 鈴木 和孝
東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティ
一ディーケイ株式会社内
(72)発明者 井上 正良
東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティ
一ディーケイ株式会社内

(72)発明者 福地 英一郎
東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティ
一ディーケイ株式会社内
F ターム(参考) 4G031 AA03 AA04 AA05 AA06 AA07
AA11 AA13 AA14 AA15 AA19
AA27 AA28 AA29 AA31 AA32
AA35 BA10 CA01
5J108 AA00 BB05 DD02 JJ01